上海北郊大气挥发性有机物(VOCs) 变化特征及来源解析

叶露

(上海市嘉定区环境监测站,上海 201822)

摘要:2019年1月1日到10月31日期间在上海北部郊区,采用在线气相色谱仪对58种 VOCs定量检测, 分析了大气 VOCs组成、季节变化特征和日变化规律,并利用最大增量反应活性(MIR)估算了 VOCs的臭 氧生成潜势(OFP),应用因子分析法对 VOCs来源进行了解析。结果表明,上海大气总 VOCs体积浓度为 25.79×10⁻⁹,其中烷烃占比 63.2%,烯烃占比 11.6%,芳香烃占比 19.8%,炔烃占比 5.4%。总 VOCs体积浓 度呈现夏季高,秋季低的季节变化特征。大气臭氧生成潜势为 76.99×10⁻⁹,烷烃贡献率为 22.1%,烯烃为 37.5%,芳香烃为 38.7%,炔烃为 1.7%。VOCs 特征物比值(V(TVOC)/V(NO_x)和 T/B 比值)法表明观测点为 VOCs 控制区,受周边工业区源和交通源影响。大气 VOCs 主要来源为机动车排放、工厂生产、燃料燃烧、 工业溶剂挥发及天然源。

关键词: 挥发性有机物; 来源解析; 因子分析; 工业区 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.06.017 中图分类号: TG147 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)06-0107-10

Change Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Shanghai

YE Lu

(Environmental Monitoring Station of Jiading District, Shanghai 201822, China)

ABSTRACT: From January 1 to October 31, 2019, 58 kinds of VOCs were quantitatively detected by on-line gas chromatograph in the northern suburb of Shanghai. The composition, seasonal variation and daily variation of VOCs were analyzed. The ozone formation potential (OFP) of VOCs was estimated by the maximum incremental reactivity (MIR). The source of VOCs was analyzed by factor analysis. The results showed that the total volume concentration of VOCs was 25.79×10^{-9} , in which alkanes accounted for 63.2%, olefins accounted for 11.6%, aromatics accounted for 19.8%, and alkynes accounted for 5.4%. There was an obviously seasonal variation of VOCs, with the maximum in summer and the minimum in autumn. The ozone formation potential was 76.99×10^{-9} , in which alkanes accounted for 22.1%, olefins accounted for 37.5%, aromatics accounted for 38.7%, and alkynes accounted for 1.7%. By using the specific pollutant ratios (Total VOCs/Nitrogen Oxide and Toluene/Benzene) method, it indicated that the observation site was greatly affected by the surrounding industrial areas and vehicle emission sources. Source analysis of VOCs by factor analysis showed that the sources consisted of vehicle emission sources, industrial production sources, combustion sources, industrial production solvent use sources and biogenic emission sources.

收稿日期: 2019-12-16; 修订日期: 2020-03-13

Received: 2019-12-16; Revised: 2020-03-13

作者简介: 叶露 (1982—), 女, 硕士, 主要研究方向为环境监测。

Biography: YE Lu(1982-), Female, Master, Research focus: environmental monitoring.

KEY WORDS: VOCs; source apportionment; factor analysis; industrial area

近年来空气监测数据表明,我国很多大城市交替出现细颗粒物($PM_{2.5}$)和臭氧(O_3)污染问题,很多大城市已进入到光化学复合污染时期^[1,2]。细颗粒物吸附挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)后形成二次有机气溶胶粒子,此类细颗粒物,因其粒径小,在大气中的停留时间长、输送距离远,且表面积大,附带有毒、有害有机物污染物,对人体健康和大气环境质量的影响更大。近地面层臭氧主要是 VOCs和氮氧化物(NO_x)等多种前体物在光照条件下,通过一系列复杂的光化学反应生成^[3]。可见,VOCs是控制城市 O_3 和细颗粒物大气污染问题的关键控制物。

近年来,对城市大气中 VOCs 变化特征的研究日 益受到各界关注,有大量针对 VOCs 浓度水平、排放 特征、活性成分和来源的研究。研究表明,城市大气 VOCs 中烷烃通常占比最高^[4-7], 烯烃和芳香烃则对化 学反应活性贡献更大^[4,7-8]。大气 VOCs 排放源多样, 主要包括: 化石燃料燃烧、生物质燃烧、油料挥发和 泄漏、溶剂和涂料的挥发、石油化工等人为源,以及 植被排放等天然源^[3,9]。不同污染源所排放的 VOCs 的化学组成存在不同特征因子,例如:燃烧排放源中 乙烯、乙炔和苯含量丰富^[10];汽油中含有甲烷、乙烷、 丙烷和丁烷,汽车尾气随空燃比不同而不同^[3];丙烷 是液化石油气(LPG)的主要组分^[1],而甲烷和乙烷 则是天然气(NG)的主要成分;在溶剂涂料挥发源 中甲苯和二甲苯等苯系物含量高[11]; 天然源排放物 中最主要的成分是异戊二烯和单萜烯^[3]。在同一地 区,局地污染源不同也会带来大气 VOCs 变化特征 差异。上海徐汇区、青浦区和南汇区观测到烷烃类 占比最大^[12],上海奉贤区观测到烯烃类在总 VOCs 中占比最高,显示周边石化工业源对 VOCs 组成特征 的影响^[13]。因此实地观察对制定区域光化学污染控 制策略具有重要意义。嘉定区位于上海西北部,是建 设中的上海国际汽车城所在地。本观测点设于居民区 内,西邻汽车城工业区,东北靠嘉定城区。两条高速 公路紧靠站点北侧和西侧。因此,站点代表了汽车工 业区、居民区和交通源共同影响下空气质量特征。文 献中鲜有针对汽车工业源和交通源的大气 VOCs 报 道,缺乏对该类型功能区大气 VOCs 浓度及来源特征 全面认识。本研究以 VOCs 浓度连续观测资料为基 础,结合常规空气监测因子,分析 VOCs 组分特征, 并应用因子分析法对 VOCs 来源解析。

1 材料与方法

1.1 观测站点周边环境和空气质量

观测点位于上海市嘉定区方泰镇,是环境空气质 量自动监测站(30°31'N,121°26'E)。该站点西及西 北方向约1~8 km范围内是汽车城工业区,距观测点 西0.4 km 处为南北走向的沈海高速,北0.9 km 处为 东西走向的沪翔高速(见图1)。观测时间为2019-01-01 —2019-10-31。气象资料数据来源于环境空气质量自 动监测站。

站点气象数据统计结果表明,观测期间,平均风速 1.43 m/s,夏季平均风速最大(1.5 m/s),冬季平均风速 最小(1.3 m/s)。冬春季以东风和北风为主,夏季东风 多,其次为西风和南风,秋季以偏南和偏西风为主。 "十二五"期间^[14],嘉定区环境空气污染呈现复

 Line Alexander
 Destination
 Destination</t

图 1 观测点位置及周边环境 Fig.1 Location and surrounding environment of observation point

合型特征。从 2015 年到 2018 年,嘉定区 PM_{2.5} 超标率 从 75.6%下降到 35%,但 O₃-8h 超标率从 23.6%上升到 44%。污染呈现季节性分布,秋冬季首要污染物以 PM_{2.5}和 PM₁₀为主,夏季主要以 O₃-8h 为主,春季则 出现交替性复合污染。造成嘉定地区空气污染的主要 原因是:1)由于机动车保有量急剧增长,污染物排 放量增加;2)嘉定区地理位置决定了秋冬季节嘉定 受内陆污染气团影响,春夏季节最晚受到海上清洁空 气气团的影响。

1.2 仪器与分析方法

VOCs 观测采用由 SYNSPEC 公司的 GC955-815/ 615 自动在线气相色谱分析仪,分别测量低沸点 VOCs 物种(C_2 - C_6)和高沸点 VOCs 物种(C_4 - C_{12})。低沸 点分析仪在 1~3 ℃吸附, 270 ℃进行脱附,脱附时间 为 0.6 min,通过色谱柱分离,低沸点分析仪色谱柱 采用 plot柱 AL₂O₃/Na₂SO₄(0.32 mm×8 µm×28 m/2 m) 分离。高沸点分析仪在室温条件下吸附,230 ℃进 行脱附,脱附时间为 0.5 min,在 DB-5 柱(0.32 mm× 5 µm×28 m/2 m)上分离。检测器为氢火焰离子(FID) 和光离子化检测器(PID)。58 种 PAMS 组分可以准 确定性定量,包括 29 种烷烃、12 种烯烃、16 种芳香 烃和 1 种炔烃。为了保证观测数据的有效性和可靠 性,每月用 PAMS 标气做一次多点线性校准。除正十 二烷多点校准的相关系数为 0.9790 外,其余各组分 校准曲线相关系数均大于 0.995。

1.3 臭氧生成潜势

臭氧生成潜势(Ozone formation potential, OFP) 计算方法以 Carter 研究给出的最大增量反应活性 (Maximum incremental reactivity, MIR)的修正值计 算。OFP 为某 VOCs 组分体积分数与该 VOCs 的 MIR 系数的乘积,计算公式为:

 $OFP_i = MIR_i \times [VOCs]_i$

式中: *i* 为 VOCs 组分的名称; OFP_i 为某 VOCs 组分的臭氧生成潜势,单位为×10⁻⁹; [VOCs]_i表示实 际观测中的某 VOCs 组分体积浓度,单位为×10⁻⁹; MIR_i 表示某 VOCs 组分在臭氧最大增量反应中的臭 氧生成系数, MIR 反映单位质量每种 VOCs 组分生成 臭氧的潜力。通常烷烃类 MIR 值较低。芳香烃和烯 烃类含有活性基团的组分 MIR 值较高。本研究引用 Carter 研究所得的 MIR 系数,详见文献[15]。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 体积浓度季节变化特征

观测点大气总 VOCs 体积浓度(文中讨论的均为体积分数,单位为×10⁻⁹,表示大气中污染物体积为+亿分之一立方米)平均值为 25.79×10⁻⁹,其中烷烃为 16.29×10⁻⁹,烯烃为 3.00×10⁻⁹,芳香烃为 5.10×10⁻⁹,

炔烃为 1.40×10⁻⁹, 它们在 VOCs 总量中占比分别为 63.2%、11.6%、19.8%、和 5.4%。

数据按照不同季节分组,研究观测点大气 TVOCs (V(TVOCs)为文献所监测组分体积浓度之和)随季 度变化规律(见图2),其中冬季为1-2月,数据量 1108: 春季为 3-5 月, 数据量 1820: 夏季为 6-8 月,数据量 2076;秋季为 10月,数据量 1426。该站 点 TVOCs 浓度为春季(31.54×10⁻⁹)最高,秋季 (19.09×10⁻⁹)最低。烷烃类在四季中占比均为最高, 浓度随季节变化幅度最大,芳香烃类和烯烃类分别占 比排第二位和第三位,其占比随季节变化幅度不明 显。观测点大气 VOCs 体积日变化特征(如图 3 所示) 呈现单峰型,早上7点(33.47×10⁻⁹)最高,下午16 点(18.90×10⁻⁹)最低,因为白天随着光辐射增强, 各类污染源排放的 VOCs 在氮氧化物和日光作用下, 缓慢氧化为其他污染物。傍晚后,光辐射强度下降, 随着消耗减少,排放累积, VOCs浓度逐步上升。说 明站点大气 VOCs 总体受光化学反应影响明显。

大气 VOCs 体积浓度排前 10 位的组分为(见表 1):丙烷、乙烷、正丁烷、乙炔、甲苯、乙烯、异戊









表 1 观测期间 VOCs 组分体积浓度和臭氧生成潜势 Tab.1 Concentration and OFP of VOCs during observation

	14	0.1 Concentration		auring observatio	<i>J</i> 11	
类别	目标组分	算术平均值/10-9	标准偏差/10-9	中位值/10-9	检出频次 N	OFP-MIR/10 ⁻⁹
	丙烷	3.670	4.218	2.520	6457	1.798
	乙烷	2.636	1.813	2.279	6456	0.738
	正丁烷	2.334	6.559	1.060	6450	2.684
	异丁烷	1.582	3.505	0.820	6454	1.946
	异戊烷	1.006	0.978	0.820	6436	1.459
	正己烷	0.947	1.696	0.500	6306	1.174
	正辛烷	0.604	1.433	0.160	6427	0.544
	3-甲基己烷	0.473	1.621	0.050	5832	0.761
	2-甲基戊烷	0.435	1.315	0.260	6442	0.652
	正戊烷	0.391	0.445	0.270	6367	0.513
	2,3,4-三甲基戊烷	0.387	1.097	0.020	6398	0.399
	环己烷	0.360	1.265	0.090	4699	0.451
	环戊烷	0.345	1.152	0.050	2154	0.826
	3-甲基戊烷	0.343	1.141	0.070	6307	0.617
烷烃类	正十二烷	0.296	1.286	0.030	2034	0.163
	2,2,4-三甲基戊烷	0.292	1.189	0.030	6408	0.368
	正庚烷	0.255	1.116	0.030	6456	0.273
	2,3-二甲基丁烷	0.209	0.969	0.020	5918	0.203
	2-甲基己烷	0.202	1.029	0.020	2033	0.241
	甲基环戊烷	0.176	0.937	0.000	2034	0.385
	2,2-二甲基丁烷	0.145	0.809	0.000	6443	0.170
	甲基环己烷	0.135	0.800	0.020	2034	0.229
	3-甲基庚烷	0.108	0.757	0.000	2034	0.134
	正壬烷	0.068	0.601	0.000	2154	0.053
	2,3-二甲基戊烷	0.066	0.559	0.000	2034	0.088
	2,4-二甲基戊烷	0.066	0.606	0.000	2034	0.102
	正十一烷	0.041	0.446	0.000	2034	0.025
	正癸烷	0.040	0.410	0.010	2034	0.027
	2-甲基庚烷	0.022	0.302	0.000	2154	0.023
	乙烯	1.184	1.669	0.820	6428	10.658
	苯乙烯	0.475	1.511	0.080	6444	0.822
烯烃类	丙烯	0.414	0.734	0.240	6457	4.826
	反-2-丁烯	0.244	1.122	0.020	6455	3.701
	顺-2-丁烯	0.196	0.874	0.010	6455	2.785
	异戊二烯	0.172	0.326	0.050	6423	1.824
	正丁烯	0.157	0.918	0.020	2154	1.526
	1-己烯	0.111	0.759	0.000	5833	0.608
	1-戊烯	0.090	0.701	0.010	5812	0.646
	反-2-戊烯	0.051	0.502	0.010	6457	0.538
	1,3-丁二烯	0.041	0.073	0.020	4303	0.514
	顺-2-戊烯	0.040	0.461	0.000	6457	0.418
	甲苯	1.265	1.708	0.790	6453	5.061
	间/对-二甲苯	0.764	1.020	0.450	6457	5.926
	乙苯	0.486	0.987	0.240	6455	1.477
	邻-二甲苯	0.480	1.201	0.190	6457	3.671
	苯	0.403	0.383	0.310	6393	0.290
	1 () () () () () () () () () (······

ルキ 士

						头 衣
类别	目标组分	算术平均值/10-9	标准偏差/10-9	中位值/10-9	检出频次 N	OFP-MIR/10 ⁻⁹
芳香烃类	1,2,4-三甲苯	0.394	1.340	0.040	6456	3.491
	对-二乙苯	0.340	1.374	0.030	4699	1.505
	1,2,3-三甲苯	0.246	1.161	0.020	6441	2.946
	间-二乙苯	0.199	1.028	0.010	4699	1.413
	间-乙基甲苯	0.177	0.901	0.000	6405	1.308
	正丙苯	0.138	0.892	0.000	6455	0.280
	邻-乙基甲苯	0.138	0.862	0.010	5918	0.769
	1,3,5-三甲苯	0.099	0.728	0.010	6444	1.162
	异丙苯	0.075	0.581	0.010	6456	0.189
	对-乙基甲苯	0.059	0.468	0.000	6446	0.264
炔烃类	乙炔	1.404	1.961	1.060	6438	1.334
	烷烃类	16.29	15.87	12.67	6457	17.04
米印汇只	烯烃类	3.00	3.30	1.74	6457	28.87
尖别汇总	芳香烃类	5.10	4.62	3.22	6457	29.75
	炔烃类	1.40	1.96	1.06	6438	1.33
季节汇总	冬季	24.16	15.05	20.71	1108	
	春季	31.54	25.36	26.00	1820	
	夏季	26.32	16.52	22.09	2076	
	秋季	19.09	16.91	13.52	1453	
V(TVOCs)		25.79	19.80	21.30	6457	76.99

烷、正己烷、间/对二甲苯、异丁烷。烷烃类 VOCs 组 分中丙烷体积浓度最高,为 3.67×10⁻⁹,其次为乙烷 (2.64×10⁻⁹)和正丁烷(2.33×10⁻⁹),这 3 种组分占总 烷烃比例的 53.0%。烯烃类各组分中,含量最高的 3 种烯烃占到总烯烃比例的 69.0%,它们分别是乙烯 (1.18×10⁻⁹)、苯乙烯(0.475×10⁻⁹)和丙烯 (0.414×10⁻⁹)。芳香烃类组分中,甲苯的体积浓度最 高(1.26×10⁻⁹),间/对二甲苯次之(0.764×10⁻⁹),乙 苯第三(0.486×10⁻⁹),这 3 种组分占总芳香烃类 49.2%。

本研究观测到 VOCs 优势组分与文献中种类相 似,如在上海金山^[13]、上海青浦^[16]和南京北郊^[5] VOCs 优势组分都包括了乙烷、乙炔、乙烯、丙烷、 丁烷、甲苯、间/对二甲苯。但是组分浓度有较大差 异,如本站点正己烷体积浓度为 0.947×10⁻⁹,较青浦 区^[16](0.33×10⁻⁹)、南京北郊^[5](0.67×10⁻⁹)和长沙^[17] (0.20×10⁻⁹)报道的更高。正己烷是溶剂和涂料中常见 成分^[25],或与站点周边工厂排放有关。本站点三甲苯 体积浓度为 0.739×10⁻⁹,高于南京北郊^[5](0.59×10⁻⁹) 和长沙^[17](0.4×10⁻⁹)。叶露等^[18]在对站点周边的汽 车制造厂废气中检测到三甲苯(1,2,3-三甲苯和 1,3,5-三甲苯合计)体积浓度高达 345×10⁻⁹,说明周边汽车 工业对站点大气 VOCs 带来一定影响。

从表 2 中文献中各城市 TVOCs 监测结果可以看出,各城市 TVOCs 观测结果在(21.2~76.0)×10⁻⁹ 之间,嘉定观测结果略高于上海金山^[13]浓度,总体处 于较低水平。测定组分数量对 TVOCs 观测结果有一 定影响。来自上海地区 VOCs 观测报道中,测定组分 最少的金山区最低,组分最多的徐汇区最高,可见, 在针对 TVOCs 浓度水平讨论时,组分数量对浓度结 果有较大影响,横向比较时应注明组分数量。

表 2 文献中 TVOCs 数据 Tab.2 TVOCs in literatures

城市	$V(\text{ TVOC})^{(1)}$	物种数量	观测时间	参考文献
上海嘉定	27.5	56	1—10月	本研究
上海金山	21.2	36	1年	[13]
上海徐汇	63.6	103	11月	[32]
上海青浦	28.8	58	1年	[16]
上海	48.0	106	8月	[8]
南京北郊	43.5	56	1年	[5]
长沙	43.3	56+3	跨度1年	[17]
郑州	30.7	103	春	[19]
重庆沙坪坝	52.1	56	5—8月	[34]
重庆渝北	41.4	96	夏季秋季	[4]
成都武侯	76.0	56	冬	[33]
成都双流	45.2	103	9—10月	[6]

注(1): V(TVOCs)为文献所监测 VOCs 组分体积浓度之和,单位为×10⁻⁹

2.2 VOCs 臭氧生成潜势特征

表1给出了观测期间58种VOCs组分OFP值统计结果。从中可以看出,观测期间大气总VOCs臭氧生成潜势为76.99×10⁻⁹,其中烷烃为17.04×10⁻⁹,烯

烃为 28.87×10⁻⁹, 芳香烃为 29.75×10⁻⁹, 炔烃为 1.33× 10⁻⁹。它们分别为总 VOCs 臭氧生成潜势贡献率为 22.1%、37.5%、38.7%和1.7%。有研究表明, 芳香烃和 烯烃是大气环境中活性较强组分,对 O3形成具有较大 贡献。张翼翔等^[19]研究表明郑州市各 VOCs 组分中芳香 烃对 OFP 的贡献为 38.9%, 烷烃为 25.6%、烯烃为 17.8%、含氧 VOCs(OVOCs)为 11.9%、卤代烃为 5.8%。 刘芮伶^[4]等对重庆主城区夏、秋季臭氧生成潜势较强 的 VOCs 主要是芳香烃、烯烃和烷烃, 对臭氧生成贡 献分别为 32.1%、30.6%和 12%。总体上各个城市 VOCs 都以芳香烃和烯烃对臭氧生成的贡献最为显著,不同 城市的工业布局造成了城市间 VOCs 的排放差异,最 终会造成城市间 OFP 优势组分的不同。本研究中烷烃 组分中,正丁烷 OFP 值最高,为 2.68×10⁻⁹,其次为异 丁烷(1.95×10⁻⁹)和丙烷(1.80×10⁻⁹),这3种烷烃占 总烷烃 OFP 值比例的 37.7%。烯烃各组分中, OFP 值 最高的 3 种烯烃占到总烯烃比例的 66.5%, 它们分别 是乙烯(OFP 值为 10.66×10⁻⁹),丙烯(4.83×10⁻⁹)和 反-2-丁烯 (3.70×10⁻⁹)。芳香烃类组分中,间/对二甲 苯OFP 值最高(5.93×10⁻⁹),甲苯次之(5.06×10⁻⁹), 邻二甲苯第三(3.67×10⁻⁹),这3种组分占总芳香烃类 的 49.3%。58 种 VOCs 组分 OFP 值排前 10 位的是: 乙烯、间/对二甲苯、甲苯、丙烯、反-2-丁烯、邻二甲 苯、1.2.4-三甲苯、1.2.3-三甲苯、顺-2-丁烯、正丁烷。 刘芮伶^[4]等和安俊琳^[5]等对重庆和南京大气观测得到 臭氧生成潜势贡献大的组分中,乙烯、丙烯,间/对二 甲苯、甲苯均是排名前五。烯烃和芳香烃类组分活性 高,对臭氧生成贡献高,因此,在制定臭氧污染控制 政策时,应优先控制芳香烃和烯烃类污染排放。二甲 苯,甲苯浓度高,臭氧生成潜势大,可作为优先控制 排放组分。

2.3 VOCs 特征物比值分析

用 TVOC/NO_x(V/V)比值可以初步判断该地区 O₃生 成是受 VOCs 控制还是受 NO_x控制^[3]。城市典型大气条 件下 V(TVOC)/V(NO_x)为 5.5,当 V(TVOC)/V(NO_x)<5.5 时, NO_x与自由基的反应快于 VOCs, O₃生成对 VOCs 的体积浓度较敏感。当 V(TVOC)/V(NO_x) > 5.5 时, VOCs 与自由基的反应快于 NO_x, O₃生成对 NO_x的体 积浓度较敏感。站点 V(TVOC)/V(NO_x)均值为 1.11, 说明站点 NO_x浓度较高, VOCs 浓度属于较低水平, O₃生成主要受 VOCs 控制区,该结果与蒋美青等^[20] 观测结果一致。

站点的二甲苯同分异构体数据间相关系数相关 性不高(r=0.2503)。从二甲苯同分异构体散点图看 出,二甲苯应有两个来源。直方图从空间上反映数据 集中趋势,间对二甲苯/邻二甲苯比值(MP/O,如图 5所示)有两个均值,分别是 2.67 和 1.26。将风速小 于 0.5 m/s 设置为无风,近似认为以本地排放为主, 该源排放 MP/O 的均值约为 2.67。风速高于 0.5 m/s 设置为有风,排放源有两个,一个与无风时应为同一来源。另外一个来源 MP/O 的特征值为 1.26,结合风速,该排放源应距离站点较远且以邻-二甲苯为主。



Fig.4 Scatter diagram of o-xylene and m/p-xylen e: a) no wind; b) windy



图 6 为不同季节异戊二烯的日变化,随日光和温 度上升,呈现典型单峰型。异戊二烯是自然界植物释 放的最主要排放物之一,其排放量随温度和光强增大 而增强^[3]。本站异戊二烯与气温数据的相关系数 r=0.513(p=0.000)。异戊二烯白天均值(0.190×10⁻⁹) 高于夜间均值(0.051×10⁻⁹),夏秋季均值(0.326×10⁻⁹) 高于冬春季均值(0.049×10⁻⁹),说明站点异戊二烯来 自植物排放,属于天然源。





甲苯与苯的比值(即*T/B*比值)中位值日变化曲 线(见图7实线)呈现单峰特征。*T/B*比值平均值的 日变化曲线(见图7虚线)与中位值日曲线单峰型不 同,平均值曲线在早5点和晚上22点各出现一次峰 值。10月9日22点到10日5点,甲苯出现一次峰 发污染事件,使得(1—10)月*T/B*比值在22点的平 均值上升了44%,秋季平均值上升了25%,中位值变 化则只有1%。中位值是数据位置平均数,不受极端 值的影响。算术平均值更合适单峰和基本对称的数据 均值。在具有极端值的数据中中位值比算术平均值更 具有代表性,因此浓度比值分析时,采用中位值讨论。

工业区的大气中测到的 T/B 比值为 6.00~6.90^[22],





在隧道实验中 T/B 比值是 1.52^[23]。T/B 比值常用来判 别污染来源特征^[24-25]。一般认为苯化学性质稳定,具 有明显背景浓度^[26]。在城市大气中,苯的主要来源是 燃烧过程,如机动车尾气排放、生物质燃烧、燃煤过 程等;甲苯除了来自机动车排放外,涂料和溶剂的使 用也是其重要来源^[22]。本研究中 T/B 比值中位值为 3.09,四分位范围为 1.56~4.78,略高于上海市均值 2.43 (1.78~3.27)^[21],低于青浦区^[16] 3.35。(1—10) 月站点 T/B 比值各季节中位值排序:夏季>秋季>春 节>冬季(见图 8)。夏秋季时,甲苯溶剂挥发变强, T/B 比值明显上升,冬春季甲苯挥发变弱,T/B 比值 下降。T/B 比值日变化特征(见图 7)为在夜间 19 点后逐步上升,早 5 点达到最高峰(4.0),白天逐 步下降,至 16 点降到最低(2.6),17 点后随着光化 学反应速度减慢浓度趋于平稳。



结合季节变化特征和日变化趋势,可以认为溶剂 涂料的工业过程源是影响站点甲苯主要污染源。

2.4 VOCs 污染来源解析

使用统计软件 IBM SPSS Statistics 22,选取 19 种常规因子和 VOCs 组分进行因子分析。共 136 组有 效数据。输入数据检验得 KMO(Kaiser-Meyer-Olkin) 为 0.767(>0.7),Bartlett 球形度检验 *p*=0,所以数据 满足因子分析法要求。该研究在特征值大于 1 的前提 下提取出 6 个因子作为主因子,共提取出 60.5%的总 变量,涵盖了样本的大部分信息。VOCs 主因子分析 结果见表 3。

从表 3 中可以看出, 因子 1 中负载较高的是一氧 化碳、PM_{2.5}、一氧化氮和苯。在城市大气中, 苯的 主要来源于燃烧过程^[21],大气中 NO、CO 主要来自 燃料燃烧^[3]。因此,因子 1 可以认为是燃料燃烧源。 因子 2 中主要由丙烷、丁烷和戊烷构成。丙烷和丁烷 是 LPG/NG 的主要成分,因子 2 可归纳为化石燃料挥 发源。因子 3 中异戊烷、正戊烷、乙烷和乙烯的负载

Т	ab.3 R	esult of	factor a	analysis	5	
日标组分	因子					
口你组刀	1	2	3	4	5	6
乙烷	0.273	0.134	0.725	0.120		0.113
乙烯	0.218		0.552			0.124
丙烷	0.193	0.772	0.363	0.114		
丙烯			0.256		0.268	0.416
异丁烷	0.109	0.887				
正丁烷		0.958				
乙炔	0.426	0.209	0.188	0.116		
异戊烷	0.217	0.151	0.603	0.105	0.109	-0.134
正戊烷			0.792	0.131		
异戊二烯						-0.882
正己烷	0.152			0.864		
苯	0.611		0.188			
甲苯	0.107		0.217	0.862		
乙苯					0.689	0.109
间-对二甲苯	0.213		0.317	0.434	0.132	0.222
邻二甲苯					0.758	
$C(PM_{2.5})/(\mu g \cdot m^{-3})$	0.861		0.132			
$C(CO)/(mg \cdot m^{-3})$	0.862		0.150	0.128		
$C(\text{NO})/(\mu \text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	0.417		0.249	0.241	0.104	0.267
方差贡献率/%	25.1	10.6	7.0	6.4	6.1	5.3
累计贡献率/%	25.1	35.7	42.7	49.1	55.2	60.5

表 3 因子分析结果

注: 在 6 次迭代中收敛循环, 采用最大方差法旋转因子

较高。异戊烷是典型的汽油挥发的示踪剂^[27-28].乙烷 和乙烯是汽车尾气中的常见组分,因此,因子3可以 归纳为机动车尾气源。因子4中负载较高的是甲苯、 正已烷和二甲苯。涂料挥发和溶剂使用是这些组分的 重要来源^[29]。因此,因子4定性为溶剂涂料使用源。 因子5中乙苯、邻二甲苯和丙烯负载高。乙苯和二甲 苯是在工厂生产中的典型排放物[24-25],丙烯是石油化 工基本原料之一。因此,因子5为工厂排放源。因子 6中,主要负载因子为异戊二烯和丙烯。结合前文对 异戊二烯日变化曲线的分析,因子6应为天然源。

从 VOCs 来源解析情况来看, 污染来源包括: 燃 料燃烧源、天然气挥发源、机动车尾气源、溶剂涂料 使用源,工厂排放源以及天然源,各源占比为41%、 17%、12%、11%、10%和9%。蒋美青^[20]等源解析结 果显示上海地区 VOCs 的主要来源为机动车尾气、溶 剂涂料使用源、固定源燃烧、汽油挥发和工业排放, 与本研究十分相似。

结论 3

1) 上海北郊大气总 VOCs 体积浓度为 25.79× 10⁻⁹,其中烷烃占比 63.2%,烯烃占比 11.6%,芳香 烃占比 19.8%, 炔烃占比 5.4%。总 VOCs 体积组分呈 现夏季高,秋季低的季节变化规律。体积浓度排前 10 位的组分为: 丙烷、乙烷、乙炔、甲苯、乙烯、 异戊烷、正己烷、间/对二甲苯、异丁烷。

2) 大气总 VOCs 臭氧生成潜势为 76.99×10⁻⁹, 其中烷烃为总 VOCs 臭氧生成潜势贡献率为 22.1%, 烯烃为 37.5%, 芳香烃为 38.7%, 炔烃为 1.7%。58 种 VOCs 组分 OFP 值排前 10 位的为:乙烯、间/对二甲 苯、甲苯、丙烯、反-2-丁烯、邻二甲苯、1.2.4-三甲苯、 1,2,3-三甲苯、顺-2-丁烯、正丁烷。

3) 观测点属于 VOCs 控制区。T/B 比值反映出观 测点 VOCs 受周边工业区和交通源影响较大。异戊二 烯主要来自天然源排放。从 VOCs 来源解析情况来 看,站点 VOCs 污染来源包括:燃料燃烧源、天然气 挥发源、机动车尾气源、溶剂挥发源,工厂生产源以 及天然排放源。

参考文献:

- [1] BLAKE D R, ROWLAND F S. Urban Leakage of Liquefied Petroleum Gas and its Impact on Mexico City Air Quality[J]. Science, 1995, 269(5226): 953-956.
- [2] WANG B, SHAO M, LU S H, et al. Variation of Ambient Nonmethane Hydrocarbons in Beijing City in Summer 2008[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 5911-5923.
- [3] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等 教育出版社, 2006. TANG X Y, ZHANG Y H, SHAO M. Atmospheric Environmental Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆主城区夏秋季挥发性 [4] 有机物(VOC)浓度特征及来源研究[J].环境科学学报, 2017, 37(4): 1260-1267. LIU R L, ZHAI C Z, LI L, et al. Concentration Characteristics and Source Analysis of Ambient VOCs in Summer and Autumn in the Urban Area of Chongqing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(4): 1260-1267.
- 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特 [5] 征及来源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4454-4464. AN J L, ZHU B, WANG H L, et al. Characteristics and Source Apportionment of Volatile OrganicCompounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing. Environmental Science[J]. 2014, 35(12): 4454-4464.
- 邓媛元,李晶,李亚琦,等.成都双流夏秋季环境空气 [6] 中 VOCs 污染特征研究[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5323-5333. DENG Y Y, LI J, LI Y Q, et al. Characteristics of Ambient VOCs at Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn Time[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5323-5333.
- [7] 王雨, 王丽涛, 杨光, 等. 邯郸市秋季大气挥发性有机 物污染特征[J]. 环境科学研究, 2019, 32(7): 1134-1142.

WANG Y, WANG L T, YANG G, et al. Characteristics of Volatile Organic Compounds in Autumn in Handan City, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(7): 1134-1142.

- [8] 林燕芬, 段玉森, 高宗江, 等. 基于 VOCs 加密监测的 上海典型臭氧污染过程特征及成因分析[J]. 环境科学 学报, 2019, 39(1): 126-133. LIN Y F, DUAN Y S, GAO Z J, et al. Typical Ozone Pollution Process and Source Identification in Shanghai based on VOCs Grided Measurement[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(1): 126-133.
- [9] ATKINSON R. Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [10] LIU Y, SHAO M, FU L, et al. Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in China: Part I[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6247-6260.
- [11] YUAN B, SHAO M, LU S, et al. Source Profiles of Volatile Organic Compounds Associated with Solvent Use in Bejing, China[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44 (15): 1919-1926.
- [12] 王红丽.上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成 特征及其对臭氧生成的影响研究[J].环境科学学报, 2015, 35(6): 1603-1611.
 WANG H L. Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and the Impact on Ozone Formation during the Photochemical Smog Episode in Shanghai, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(6): 1603-1611.
- [13] 闫磊,黄银芝,高松,等.杭州湾北岸36种挥发性有机物污染特征及来源解析[J/OL].环境科学研究:1-18
 [2019-12-20].https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2
 019.05.26.

YAN L, HUANG Y Z, GAO S, et al. Pollution Characteristics and Source Analysis of 36 Volatile Organic Compounds Measured on the North Coast of Hangzhou Bay[J/OL]. Research of Environmental Sciences: 1-18[2019-12-20].https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-69 29.2019.05.26.

- [14] 陆华, 徐岚, 陆凤娟, 等. 2011-2015 嘉定区环境质量报 告书[R]. 2016:97-98.
 LU H, XU L, LU F J, et al. Environmental Quality Report of Jiading District during 2011-2015[R]. 2016:97-98.
- [15] CARTER W P L. Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications[J]. California Air Resources Board Contract, 2009: 7-339.
- [16] 张露露,蒋卫兵,张元勋,等.上海市青浦区大气挥 发性有机化合物的特征[J]. 中国环境科学, 2015, 35
 (12): 3550-3561.
 ZHANG L L, JIANG W B, ZHANG Y X, et al. The Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Qingpu Shanghai, China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(12): 3550-3561.
- [17] 黄海梅, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市大气挥发性有机物的组成与来源[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 539-547.

HUANG H M, DAI C H, WANG Z W, et al. Compositionand Sonrceapportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Changsha, China[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 539-547.

[18] 叶露,陆华,俞华明,等.上海汽车制造业涂装废气 VOCs 排放特征[J].环境监控与预警,2019,11(2): 17-21+30.

YE L, LU H, YU H M, et al. Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Automobile manufacture Painting Sources[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2019, 11(2): 17-21+30.

 [19] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性 有机物污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4372-4381.
 ZHANG Y X, YIN S S, YUAN M H, et al. Characteris-

tics and Sources Apportionment of Ambient VOCs in Spring of Zhengzhou[J].Environmental Science, 2019, 40(10): 4372-4381.

- [20] 蒋美青,陆克定,苏榕,等. 我国典型城市群 O₃ 污染成 因和关键 VOCs 活性解析[J]. 科学通报, 2018, 63(12): 1130-1141.
 JIANG M Q, LU K D, SU R, et al. Ozone Formation and Key VOCs in Typical Chinese City Clusters(in Chinese)
 [J]. Chin Sci Bull, 2018, 63(12): 1130-1141.
- [21] 王鸣,陈文泰,陆思华,等.我国典型城市环境大气 挥发性有机物特征比值[J].环境科学,2018,39(10): 4393-4399.
 WANG M, CHEN W T, LU S H, et al. Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Var ious Cities of China[J]. Environmental Science, 2018, 39(10): 43 93-4399.
- [22] CHAN L Y, CHU K W, ZOU S C, et al. Characteristics of Non-methane Hydrocarbons (NMHCs) in Industrial, Industrial-urban, and in Dustrial-suburban Atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) Region of South China[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2006, 111(D11): D11304.
- [23] 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究[J]. 环境科学学报, 2005(7): 879-885.

FU L L, SHAO M, LIU Y, et al. Tunnel Experimental Study on the Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Vehicles[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005(7): 879-885.

- [24] LEE S C, Chiu M Y, HoKF, et al. Volatile Organic Compounds(VOCs) in Urban Atmosphere of Hong Kong [J]. Chemosphere, 2002, 48(3): 375-382.
- [25] TANG J H, CHAN L Y, CHAN C Y, et al. Characteristics and Diurnal Variations of NMHC Saturban, Suburban, an Drural Sites in the Pearl River Delta and Aremote Site in South China[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(38): 8620-8632.
- [26] 王鸣, 陆思华, 陈文泰, 等. 基于城市大气挥发性有机 物特征分析的数据质量评估方法及案例[J]. 中国环境 监测, 2019, 35(2): 13-22.

WANG M, LU S H, CHEN W T, et al. Evaluation of Ambient Volatile Organic Compounds Measurement Data Based on Internal Consistency Test[J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(2): 13-22.

- [27] DUAN J C, TAN J H, YANG L, et al. Concentration, Sources and Ozone Formation Potential of Volatile Organic Compounds (VOCs) during Ozone Episode in Beijing[J]. Atmospheric Research, 2008, 88(1): 25-35.
- [28] BARLETTA B, MEINARDI S, ROWLAND F S, et al. Volatile Organic Compounds in 43 Chinese Cities[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5979-5990.
- [29] GENG F H, ZHANG Q, TIE X X, et al. Aircraft Measurements of O₃, NO_x, CO, VOCs, and SO₂ in the Yangtze River Delta Region[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(3): 584-593.
- [30] CHAMEIDES W L, FEHSENFELD F, RODGERS M O, et al. Ozone Precursor Relationships in the Ambient Atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(D5): 6037-6055.
- [31] LIU Y, SHAO M, LU S H, et al. Volatile Organic Compound (VOC) Measurements in the Pearl River Delta (PRD) Region, China[J]. Atmospheric Chemistry and Phy

sics, 2008, 8(6): 1531-1545.

[32] 罗达通,高健,王淑兰,等.上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析[J].中国环境科学,2015,35
(4):987-994.
LOU D T, GAO J, WANG S L, et al. Characteristics of

Volatile Organic Compounds and Relative Pollutants Observed in Autumn Shanghai[J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 987-994.

- [33] 韩丽,陈军辉,姜涛,等.成都市冬季挥发性有机物污染特征及来源研究[J].四川环境,2019,38(3):120-125.
 HAN L, CHEN J H, JIANG T, et al. Pollution Characteristics and Source Apportionments of Volatile Organic Compounds of Chengdu in Winter[J]. Sichuan Environment, 2019, 38(3): 120-125.
- [34] 侯建平,张文斌,谭丽,等.重庆市典型城区大气 VOCs 的臭氧生成潜势与来源解析[J].环境影响评价, 2018,40(3):71-75.

HOU J P, ZHANG W B, TAN L, et al. Ozone Formation Potentials and Source Analysis of Atmospheric VOCs in Typical Urban Areas of Chongqing City[J]. Environmental Impact Assessment, 2018, 40(3): 71-75.